

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07172907 A

(43) Date of publication of application: 11 . 07 . 95

(51) Int. Cl

**C04B 35/103**

(21) Application number: 05345125

(22) Date of filing: 20 . 12 . 93

(71) Applicant: KAWASAKI REFRACT CO LTD

(72) Inventor: TSUCHIYA ICHIRO  
SHINTANI HIROTAKA  
MAFUNE TAKUZOU  
YAMAGUCHI AKIRA

**(54) CARBON-CONTAINING REFRACTORY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a carbon-contg. refractory retaining its spalling resistance and hot strength and improved in resistance to oxidation and corrosion.

**CONSTITUTION:** A refractory material comprising a carbonaceous material and alumina refractory material is incorporated with 0.1-8 outer wt.% of titanium carbide

powder. Incorporation of the titanium carbide preferentially oxidizes it at elevated temperatures to suppress carbon burn-off, also causing reaction of the produced  $TiO_2$  with  $Al_2O_3$  to produce high-toughness  $Al_2O_3\cdot TiO_2$ - based compounds to effect densification of the texture, thus obtaining them objective carbon-contg. refractory improved in resistance to oxidation and corrosion.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-172907

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 35/103

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 10

G

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-345125

(22)出願日 平成5年(1993)12月20日

(71)出願人 000199821

川崎炉材株式会社

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2

(72)発明者 土屋 一郎

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川  
崎炉材株式会社内

(72)発明者 新谷 宏隆

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川  
崎炉材株式会社内

(72)発明者 馬舟 倩三

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川  
崎炉材株式会社内

(74)代理人 弁理士 森本 邦章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素含有耐火物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、炭素含有耐火物を耐スポーリング性、熱間強度を維持するとともに、耐酸化性、耐食性の向上をはかることがある。

【構成】 炭素質原料、アルミナ質耐火原料を含有する耐火材料に、炭化チタンの粉末を外掛で0.1~8重量%添加するものである。炭化チタンを添加することによって、高温下で炭化チタンが優先酸化されて炭素の焼失を抑制するとともに、生成したTiO<sub>2</sub>がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して粘性の大きなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>系の化合物を生成し、組織を緻密化して耐酸化性および耐食性を向上する。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 炭素質原料、アルミナ質耐火原料を含有する耐火材料に、炭化チタンの粉末を外掛で0.1～8重量%添加したことを特徴とする炭素含有耐火物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、炭素含有耐火物に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来、黒鉛等の炭素質原料を含む耐火物は、アルミナ、ばん土頁岩等の耐火材料に比べて高熱伝導率であるとともに、低熱膨張率であるため、耐スポーリング性に優れ、かつ溶融金属やスラグ等に濡れ難く、耐食性にも優れている。

**【0003】** また、これらの耐火物は、該耐火物の過焼結を防止する等の機能をも有していることから、近年その使用分野は急速に拡大している。焼結アルミナ、電融アルミナ、焼成ばん土頁岩と鱗状黒鉛を使用したアルミナ・カーボン質耐火物は、電気炉、混銑車等に多く使用され、これらの炉の寿命の延長に寄与している。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、このような炭素含有耐火物は、れんが組織間の結合が主に炭素結合によるため熱間強度が低く、また高温での耐酸化性に劣る欠点がある。

**【0005】** そこで、Al、Si、Mg等の酸化しやすい金属を単独またはその合金を耐火材料に添加する方法や、B<sub>4</sub>C、SiC等の炭化物を添加する方法が知られている。また、六硼化珪素(SiB<sub>6</sub>)や硝酸塩の添加によって、耐火物使用時に生成するガラス相およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と耐火骨材とが稼働時の高温下で反応し、生成する高粘性融液で炭素質原料を被覆する方法等が提案されている。

**【0006】** しかしながら、上記酸化しやすい金属や炭化物を添加する方法による炭素質原料の酸化防止効果は、十分に満足できるものはない。また、六硼化物等の添加による方法では、安定した被膜を形成する前に、溶損あるいは摩耗によって耐火物表面に損傷を受けることがあり、品質が不安定となるものであった。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は上記のような点に鑑みたもので、上記の課題を解決するために、炭素質原料、アルミナ質耐火原料を含有する耐火材料に、炭化チタンの粉末を外掛で0.1～8重量%添加したことを特徴とする炭素含有耐火物を提供するにある。

**【0008】**

**【作用】** 本発明によれば、炭素質原料、アルミナ質耐火原料を含有する耐火材料に炭化チタンの粉末を外掛で0.1～8重量%添加することによって、耐スポーリング性および熱間強度を維持しながら、高温下で炭化チタンが

優先酸化されることにより炭素の焼失を抑制するとともに、生成したTiO<sub>2</sub>がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して粘性の大きなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>系の化合物を生成し、組織を緻密化して耐酸化性および耐食性を向上する。

**【0009】** 以下、本発明について説明する。本発明の炭素含有耐火物は、炭素質原料、アルミナ質耐火原料を含有する耐火材料に、炭化チタンの粉末を外掛で0.1～8重量%添加したことを特徴としている。

**【0010】** 上記構成の炭素質原料としては、鱗状黒鉛が好ましいが、土状黒鉛、石油コークス、石炭ピッチコークス、鋳物用コークス、カーボンスラグ等の公知の材料も使用することができる。そして、上記炭素質原料の粒径は、特に制限するものでなく、適宜に選別すればよいが、通常1mm以下程度のものが好ましい。

**【0011】** アルミナ質耐火原料として、焼結アルミナ、電融アルミナ、仮焼アルミナ、焼ボーキサイト、焼成ばん土頁岩等が使用できる。

**【0012】** 上記炭素質原料の配合量は該耐火物の使用目的によって異なるが、耐火材料全量に対し5～90重量%が好ましい。例えば、鱗状黒鉛が5重量%未満であれば耐スポーリング性が低下するなど炭素含有耐火物の長所を十分に發揮できず、また90重量%を超えると熱間強度が低下して好ましくない。

**【0013】** また、アルミナ質耐火原料の配合量も耐火物の使用目的によって異なるが、耐火材料全量に対して10～95重量%が好ましい。これらの範囲外では、耐スポーリング性や熱間強度が低下して好ましくない。

**【0014】** 上記のような耐火材料に添加する炭化チタンの粉末は、高温下で優れた酸素親和力を示し、耐火表面付近で酸化されて、TiO<sub>2</sub>およびCを析出する。そして、上記TiO<sub>2</sub>、Cの生成にともなう体積の膨張によって、該酸化物の成形時にできた表面付近の粒子間隙をほぼ完全に塞いで緻密化し、機械的強度を増すとともに、耐酸化性をさらに向上させる。

**【0015】** 炭化チタン粉末の粒径は、反応性、均一性、分散性、反応活性等の面から250μm以下、好ましくは44μm以下のものを使用するのが好ましい。また、炭化チタンの粉末の添加量は、上記耐火材料に対して、外掛で0.1～8重量%が好ましい。炭化チタンの粉末の添加量が、0.1重量%未満では所期の効果が得られず、8重量%を超えると耐酸化性の点では支障がないが、耐食性が低下して好ましくない。

**【0016】** 上記炭素含有耐火物には、残留炭素量の多い、つまり高炭素收率を有し、かつ成形時の作業性に優れるタールピッチ、フェノールレジン等のバインダーを単独または併用することができる。

**【0017】**

**【実施例】** 本発明品および従来品について、レゾール型フェノールレジンを外掛3.5重量%添加した比較表を表1に示している。表1の下欄側には、それぞれの配合物

を常温にて50分間混練後、1000Kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で  
40×40×160mmの形状に加压成形を行い、180  
℃で15時間熱処理して得られた不焼成耐火物の品質特\*

\*性を表示している。

【0018】比較表

【表1】

原 料 粒径 (mm)	本発明品				従来品				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
重 量 %	焼結YB鉄 2.5~	50%	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	電融YB鉄 3.5~	15%	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	ばん土頁岩 3.0~	25%							
	鱗状黒鉛 1.0~	10%							
	Al 0.074~				外5				
	Si 0.074~				外5				
	Al-Mg(1/1) 0.074~					外5			
	炭化チタン (外掛)	8	5	1	0.05				
	窒化硼素							外5	
	六硼化珪素								外5
物 性 値	フェノ-メレイン (外掛)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	気孔率 (%)	3.2	3.4	3.6	3.5	3.3	3.6	3.4	3.7
	1500℃ 2時間 焼成後の重量 減少率 (%)	3.3	3.6	4.0	4.2	4.4	4.5	4.7	5.2
	1500℃ 2時間 焼成後の脱炭層 厚さ (mm)	2.3	2.5	2.8	3.1	3.7	3.8	3.7	4.3
	溶損指數	85	80	76	90	100	122	113	135

【0019】表1から分かるように、1500℃で2時間酸化焼成後の重量原料率および脱炭層厚さ等の数値は、いずれも本発明品の方が小さく、従来品に比べて耐酸化性に優れることを示している。

【0020】また、得られた耐火物を塩基度、すなわちCaO/SiO<sub>2</sub>の重量比が2のスラグを使用して1650℃×2時間のロータリースラグテストに供し、従来品1の侵食量を100として各品の侵食量を測定して溶損指數を算出したところ、表の最下欄の表示の通り、本発明品はいずれも低い溶損指數を示し、本発明品は従来品に比べてスラグに対する耐食性が極めて優れていることが分かる。

【0021】本発明は、上記の実施例に限られるもので※

※はなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で様々な応用が可能であることは言うまでもない。

#### 【0022】

【発明の効果】以上のように本発明にあっては、従来の特長である耐スポーリング性および熱間強度を維持しながら、高温下で炭化チタンが優先酸化されることにより炭素の焼失を抑制するとともに、生成したTiO<sub>2</sub>がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して粘性の大きなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>系の化合物を生成し、組織を緻密化して耐酸化性およびスラグや溶融金属に対する耐食性の向上をはかることができ、耐火物使用の炉等の寿命を延長することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 明良

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川  
崎炉材株式会社内